



Eksperimentel undersøgelse af Viking-forgasserens ildfaste materiale

Sørensen, Lasse Holst; Henriksen, Ulrik Birk; Frei, Dirk; Bentzen, Jens Dall

Publication date:
2004

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Sørensen, L. H., Henriksen, U. B., Frei, D., & Bentzen, J. D. (2004). *Eksperimentel undersøgelse af Viking-forgasserens ildfaste materiale*. ReaTech-2004-1

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

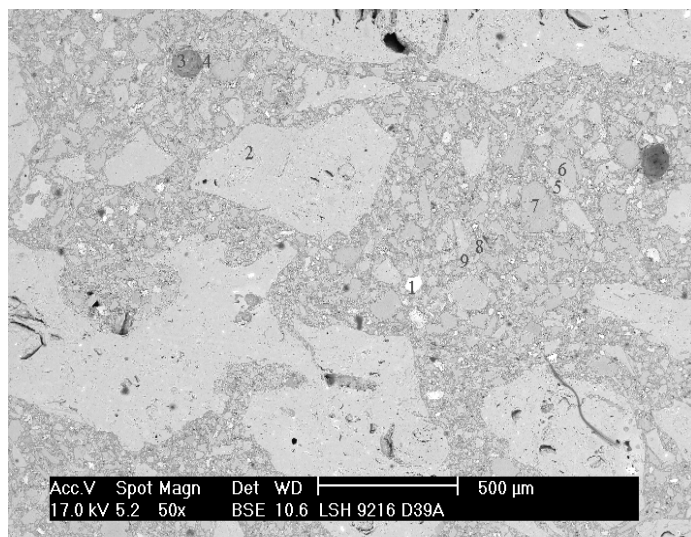
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



BILAG 5

ReTech-2004-1-(DA)

Eksperimentel undersøgelse af Viking-forgasserens ildfaste materiale



Lasse Holst Sørensen

Ulrik Henriksen

Dirk Frei

Jens Dall Bentzen

Forfatter: Lasse Holst Sørensen¹
Ulrik Henriksen²
Dirk Frei³
Jens Dall Bentzen⁴

Rapport no. ReaTech-2004-1-(DA)
Udgivelsesdato November 2004

Titel: Eksperimentel undersøgelse af Viking-forgasserens ildfaste materiale

¹ ReaTech
² MEK, DTU
³ GEUS
⁴ COWI A/S

Resume (max. 2000 char.):

ISBN 87-988105-2-9

På MEK Viking forgasseren er der gennemført længerevarende forgasningsforsøg på biomasse. Forgasningen er især foregået på træ fra Junckers Industries. Temperaturen af det analyserede ildfaste lav-cement murværk, D39A (forbrændt ved 550°C) var under forgasningsforsøgene ca. 1000-1200°C på indersiden og ca. 100°C lavere – dvs. 900-1100°C på ydersiden. En nyforbrændt D39A stav 40x40x160, en stærkt korroderet og afbrækket klinke samt et tværsnit fra en Viking murværkssten efter 1750 timers forsøgskørsel er analyseret og karakteriseret med Skanning Elektron Mikroskopi/Energidispersiv Røntgen analyse (SEM/EDX).

Forside :

SEM-EDX billede af
D39A murværk, som er
forbrændt ved ca. 550 °C.

Sider: 23
Figurer: 15
Tabeller: 2
Referencer: 17

ReaTech
Postboks 30
DK-4000 Roskilde
Danmark
Telefon +45 46775932
lhs.reatech@risoe.dk
Fax +45 46775932
www.reatech.dk

Indhold

1 Introduktion 4

2 Analysemetode 4

3 Prøver 5

4 Ildfaste materialer 7

4.1 Sammensætning af D39A lav-cement støbemasse, analyse af "Referenceprøve" 8

5 Analyse af "Afbrækket klinke" 11

6 Analyse af "Murværkssten" 16

7 Diskussion 20

8 Referencer 23

1 Introduktion

På MEK Viking forgasseren er der gennemført længerevarende forgasningsforsøg på biomasse. Forgasningen er især foregået på træ købt hos Junckers Industries. Det aktuelle bøgetræ har et relativt højt indhold af kalium, natrium og klor. Desuden er calciumindholdet højt, som det er almindeligt for træ. Vikings indre murværk er opbygget af en ildfast forbrændt støbemasse D39A, fra Hasle Refractories (HR). Det analyserede murværks temperatur var under testforsøgene ca. 1000-1200°C på indersiden og ca. 100°C lavere – dvs. 900-1100°C på ydersiden.

Efter ca. 1300 timer blev en lille, men stærkt korroderet og afbrækket klinke udtaget fra reaktoren samt en nybrændt D39A stav 40x40x160 mm udtaget til undersøgelse. Et calcium fosfor additiv (CAP) blev efter ca. 1350 timer og indtil 1750 timer tilsat brændslet. Efter ca. 1750 timer blev forgasningsforsøgene stoppet, reaktoren demonteret og murværksmaterialet blev flækket op og et tværsnit herfra blev analyseret af ReaTech og GEUS.

2 Analysemetode

Med henblik på at undersøge, hvilket omfang murværket påvirkes under forgasningsprocessen, karakteriseres prøverne med Skanning Elektron Mikroskopi/Energidispersiv Røntgen analyse (SEM/EDX). Murværket analyseres efter at være blevet indstøbt i epoxy efter følgende metode:

1. Prøven placeres i epoxy og hærder.
2. Prøven slibes og poleres med stadig større finhed sluttende med ¼ µm diamantkorn.
3. Der pådampes et kullag så opladning i elektronmikroskopet undgås.

Røntgenstrålens udbredelse i prøven er begrænset til i størrelsesorden 1 µm, hvilket medfører at sammensætninger af dybere lag i prøver og partikler ikke medtages i analysen. Fordelen ved at tilberede prøverne som det er gjort her, er at det bliver muligt, at analysere såvel ydre overflader, som indre områder af små partikler som er placeret såvel yderligt som centralt i et større prøveemne.

Den tilberedte prøve placeres i SEM og iagttages med Backscatter detektor. Denne detektor giver et forholdsvist dårligt billede, men har den positive egenskab at gråtonefordelingen er en funktion af atommassen på det område der afbildes. Det vil sige at mørke partier repræsenterer lavere atomvægt (er lettere) end lyse partier.

3 Prøver

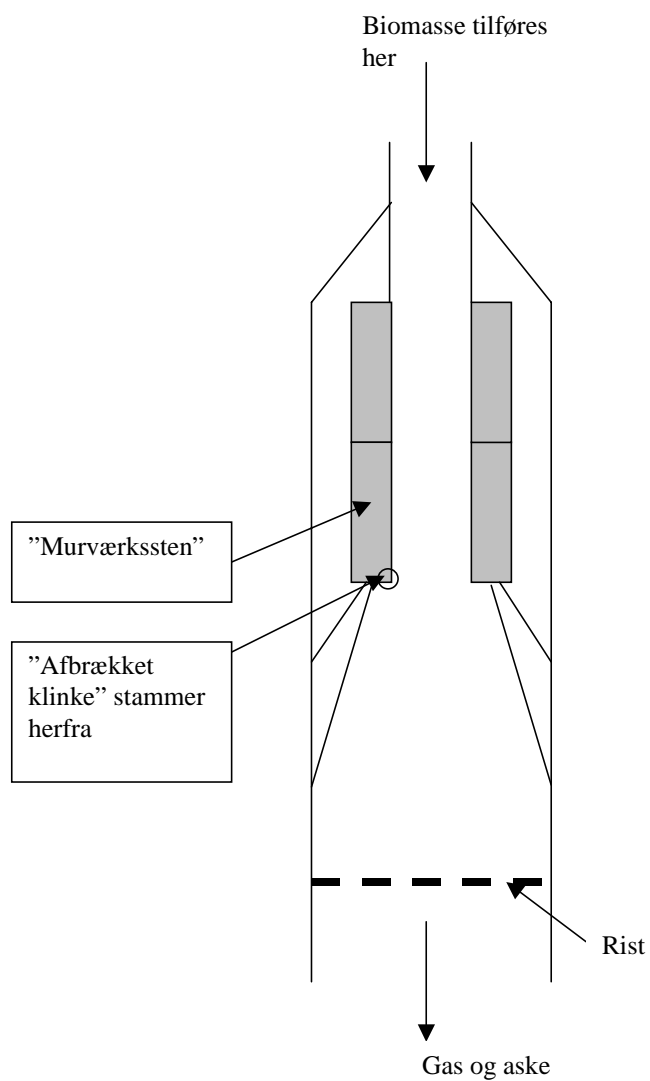
Der bliver som beskrevet undersøgt tre prøver der benævnes: "Referenceprøve", "Afbrækket klinke" og "Påvirket murværk". Alle materialer er D39A fra Hasle Refractories A/S.

Referenceprøve: Denne prøve er friskt forbrændt D39A støbemasse. Støbemassen er forbrændt ved 550 °C og har geometri som en stav med målene 40x40x160 mm. Denne prøve har ikke været anvendt i forgasseren og anvendes således som [reference](#).

Afbrækket klinke: Denne D39A prøve er fundet på risten i forgasseren efter 1300 timers drift. Det vurderes at klinken har ligget på risten i ca. 500 timer. Klinken er brækket af den nederste kant af en murværkssten under drift (se figur 0).

Murværkssten: Denne prøve er en D39A sten udtaget fra forgasningsreaktoren (se figur 0). Stenen har været i drift i ca. 1750 timer. Efter drift er stenen udtaget af reaktoren og er flækket med en mejsel for, at der kunne foretages analyser inde i materialets tværsnit (se Figur 2). Der er foretaget analyser ved stenens inderste overflade (ind mod reaktorens centrum), og midt i materialet. Analysestederne er markeret på foto af den flækkede sten vist på Figur 9. Materialet er D39A. Temperaturen ved murværksstenens inderste rand har været ca. 1000 -1200 °C og ca. 100 °C lavere ved yderranden.

I Figur 0 ses en skitse over reaktoren i Vikingforgasseren, og det vises hvor den afbrækkede klinke og murværksstenen har siddet under testene.



Figur 0. Skitse af reaktoren i Vikingforgasseren. Placeringen af de to analyserede prøver fra reaktorens murværk er vist.

4 Ildfaste materialer

På MEK Viking forgasseren er der gennemført længerevarende forgasningsforsøg. Reaktorvæggenes murværk er opbygget af lav-cement støbemasse (LCC) forbrændt af Hasle Refractories med navnet "D39A", hvor "A" står for "alkaliresistent". D39A består af hårdtbrændt kaolinchamotte (0-6 mm partikler), aluminium oxid, mikro-silica, reaktiv kvarts og calcium-aluminat cement.

Hasle Refractories foreslår LCC materialerne D39A, D52A, D59A, D1700A og D1600SC til biomasse – og affaldsforbrændingsanlæg. Dette gælder i særlig grad for D39A. Den gennemsnitlige kemiske sammensætning af materialerne er vist i Tabel 1.

		D 39A	D 52A	D 59A	D 66	D1600SC	D 1700A
Kemisk sammensætning
Al ₂ O ₃	%	39	50	62	66	26	58
TiO ₂	%	1.1	1.4	1.4	2.3	0.2	1.3
SiO ₂	%	55	45	33	29	18	35
Fe ₂ O ₃	%	0.9	1.1	1.1	1.4	0.6	1.3
SiC	%	53	.
CaO	%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2	2.6

Tabel 1. Kemisk sammensætning af lav-cement støbemasser fra Hasle Refractories.

		BSt 1200A	BS1300	B1500	Bsa1650	B1800
Chemical composition:						
Al ₂ O ₃	%	26	42	49	62	93
TiO ₂	%		1.7	1.4	1.0	0.0
SiO ₂	%	54	41	41	34	1
Fe ₂ O ₃	%	7	5	1.0	0.5	0.1
CaO	%	8	10	6.8	6.8	4.0

Tabel 2 Kemisk sammensætning af traditionelle ildfaste materialer fra Hasle Refractories.

Traditionelle støbebare monolitiske ildfaste materialer har et højt indhold af ildfast cement (15-25 %) og således et relativt højt calciumindhold. Sammensætningen af nogle traditionelle støbemasser er vist i Tabel 2 og ifølge Hasle Refractories sammensat af nogle få velkendte materialer. De er relativt billige og ukomplicerede at producere og

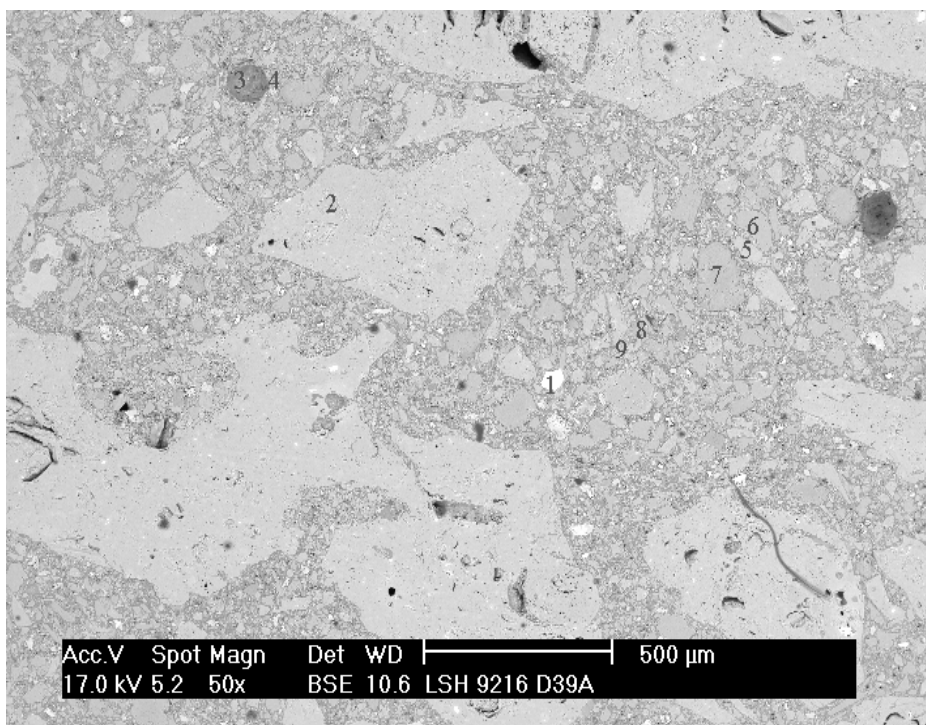
kan behandles som beton. De virker godt forudsat de ikke udsættes for større slid eller kraft påvirkninger og at de heller ikke udsættes for andet end særdeles begrænsede kemiske angreb fra f.eks. alkali eller slagge. De to traditionelle støbemasser, der på baggrund af den kemiske sammensætning er af størst interesse er Bsa1650, som er baseret på mullite($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$)/corundum(Al_2O_3) og som i følge specifikationerne har en rimelig god slaggeresistens og er anvendelige også i reducerende atmosfære. B1800 er corundum baseret og kan anvendes under ekstreme forhold. Den kan ifølge oplysningerne klare høj temperatur, kombineret med slagge angreb, kemiske angreb og reducerende atmosfære. Det er dog ikke specificeret, at B1800 er resistent mod alkali. B1800 frarådes af Hasle Refractories som indre murværksmateriale i Viking forgasseren. Dette skyldes dels det høje cement og dermed det høje calciumoxidindhold i materialet og dels den høje porøsitet med relativt store porer. I stedet er Vikings støbemasse valgt som D39A af typen LCC. LCC er kendetegnet af et højt indhold af mikro-silica partikler ($d \approx 0.2 \mu\text{m}$) og som følge heraf en lav porøsitet og små porediametre, der ligeledes er af størrelsesordenen $d \approx 2 \mu\text{m}$. Micro-silica reagerer let med indtrængende alkali hvorved alkalisilikat dannes, ekspanderer og lukker eventuelle porer. Ud over den almindelige mikro-silica er der til bindfasen tilsat nogle lidt større reaktive poreforseglende kvartspartikler. Generelt vil indholdet af kvarts og calcium i bindfasen være højere end det er tilfældet i D39A gennemsnitssammensætningen.

4.1 Sammensætning af D39A lav-cement støbemasse, analyse af "Referenceprøve"

Af de kemiske data fra Tabel 1 og Tabel 2 fremgår det, at D39A har et relativt højt indhold af SiO_2 (55 vægt %) og et relativt lavt indhold af Al_2O_3 (39 wt.%). I forhold til de traditionelle støbemasser. Calciumindholdet er lavt i D39A, men ikke forsvindende. I Hasle Refractories LCC er der regnet som oxid 2-2.6 vægt % CaO . I de traditionelle støbemasser er CaO indholdet 4-10 vægt %. Det oplyses tillige, at der til fremstilling af D39A er tilført natrium som en urenhed sammen med råmaterialets tilsatte aluminiumoxid fraktion. Den tilførte mængde svarer til 0.4-0.6 vægt % af den tilførte aluminiumoxid. Dette svarer til ca. 0.1 vægt % Na_2O på total støbemassebasis. Det er endvidere oplyst af producenten, at der lokalt kan være tale om koncentrationer på op til 0.6 vægt % Na_2O . Den gennemsnitlige kemiske sammensætning af støbemassen er nyttig at kende, men en simpel fortolkning af materialets sammensætning via fasediagrambetragtninger kan give anledning til væsentlige fejlslutninger med hensyn til materialets modstandsdygtighed over for påvirkning af alkalimetaller og calcium ved høje temperaturer under pyrolyse, forgasnings- eller forbrændingsbetingelser. Dette

gælder i særdeleshed, når der er tale om kemisk inhomogene multifase systemer, hvis kompleksitet stiger efterhånden som uorganiske urenheder fra brændselsasken trænger ind i murværket.

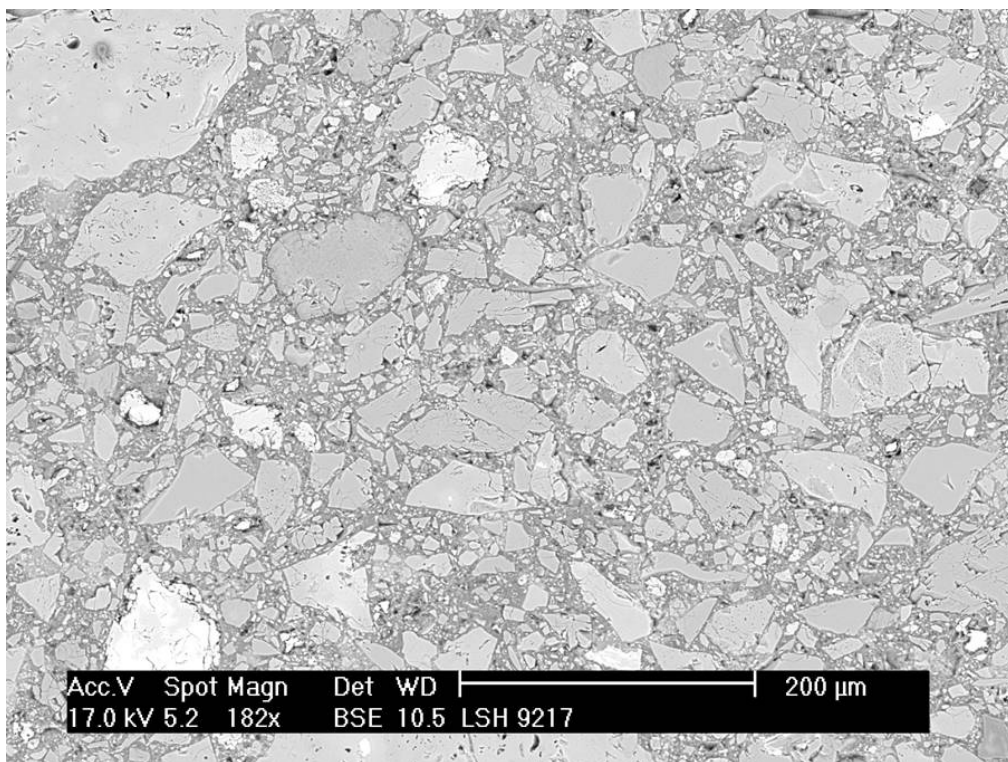
I Figur 1 ses et SEM billede af et tværsnit af prøven benævnt "Referenceprøve" (se afsnit Prøver). De små hvide områder er (1) hematit, FeO. De større lysegrå områder er (2) aluminiumsilikat partikler med et omtrentligt molært forhold på: $\text{Al/Si} = 2/1$. Det mellemstore grå område (3) består af aluminiumsilikat + calcium (*samt epoxy indstøbningsmateriale*). De små korn mellem større korn er aluminiumsilikat inkluderende små mængder calcium og natrium (4). En partikel (5) indeholder mere af det lidt lettere aluminiumsilikat med lidt calcium samt lidt titan. Rene kvartspartikler (6 & 7) ses som lidt mørkere. De endnu mørkere partikler er Ca-Al-silikat (8) og Al-rig aluminiumsilikat(9).



Figur 1 a. SEM-EDX billede fra "Referenceprøve". Numrene på figuren refererer til, at der er gennemført SEM-EDX målinger på de aktuelle punkter, som tolkes til flg.: 1) Hematite FeO, 2) Al-silikat, 3) Pore fyldt med indstøbningsmateriale+ lidt aluminiumsilikat og calcium, 4) Matrix af små Al-silikat partikler.(5) aluminiumsilikat +Ca + Ti.6) Quartz,7) Quartz,8) Ca-Al Silikat,9) Al-rig silikat.

Kvalitative og delvist kvantitative oplysninger om, hvordan et multifase system, som f.eks. D39A, kan påvirkes af alkalisaltrige biobrændsler ved høje temperaturer og i hhv. reducerende og oxiderende atmosfærer, kan opnås under anvendelse af et avanceret ligevægtsprogram som f.eks. FACT. Dette program kan regne på blandinger af såvel

faste materialer som smelter. Hvis temperaturerne er tilstrækkeligt høje kan man antage, at systemet vil tilnærme sig ligevægt enten inden for større områder eller inden for visse domæner. I forbindelse med undersøgelser af så komplekse materialer som støbemasse må resultater opnået ved ligevægtsberegninger dog kombineres med flere serier af gode eksperimentelle resultater. Dette arbejde er påbegyndt, men i herværende rapport er der primært rapporteret eksperimentelt arbejde.

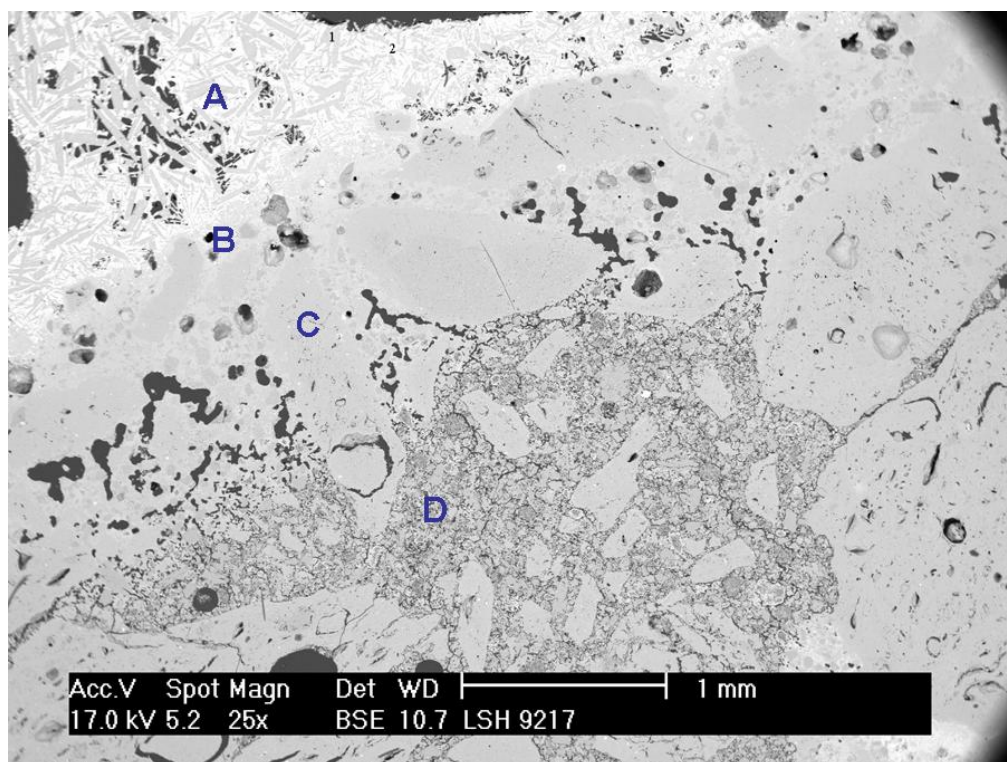


Figur 1.b. SEM-EDX billede fra "Referenceprøve".

I Figur 1.b. ses et SEM billede af et tværsnit af prøven benævnt "Referenceprøve" forstørret 182 gange.

5 Analyse af "Afbørket klinke"

I Figur 2 ses et oversigtsbillede over et afbørket og stærkt medtaget D39A murværksklinke. Prøven benævnes "Afbørket klinke". Klinken brækkede af fra Vikings varme zone efter ca. 800 timers test. Den lå derefter ca. 500 timer på risten og er således udtaget efter ca. 1300 timers test. Den korroderede klinke har flere zoner. I den aktuelle forstørrelse ses især i de ydre regioner tydelige forskelle til det upåvirkede materiale vist i Figur 1. Den centrale zone ser på den viste skala mindre påvirket ud. Ved større forstørrelse fremgår det imidlertid, at påvirkningen også her er signifikant.



Figur 2. SEM billede af prøven: "Afbørket klinke". Prøven er udtaget efter ca. 1300 timers forgasning i Viking. Der er markeret 4 karakteristiske zoner (se tekst) i materialet: Zone A: Indre varme zone, Zone B: Første overgangszone, Zone C: Anden overgangszone, Zone D: Centrale zone.

I den påvirkede D39A støbemasse kan der iagttages fire forskellige zoner, zone A, B, C og D, der har ensartede karakteristika inden for den enkelte zone og som adskiller sig signifikant fra de øvrige zoner, se Figur 2-4.

Zone A: (venstre lyse hjørne af Figur 2) er murværkets inderste varme zone. Det er en tidligere smeltet fase som afkølet har en ophitisk tekstur med en, se Figur 3 og Figur 4: (1) vekslende lamel struktur af en mørk fase rig på aluminium og silicium: feltspat ($\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{10}\text{Si}_{20,5}\text{K}_{1,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{61,6}$) og en (2) lys fase rig på jern, calcium og silicium:

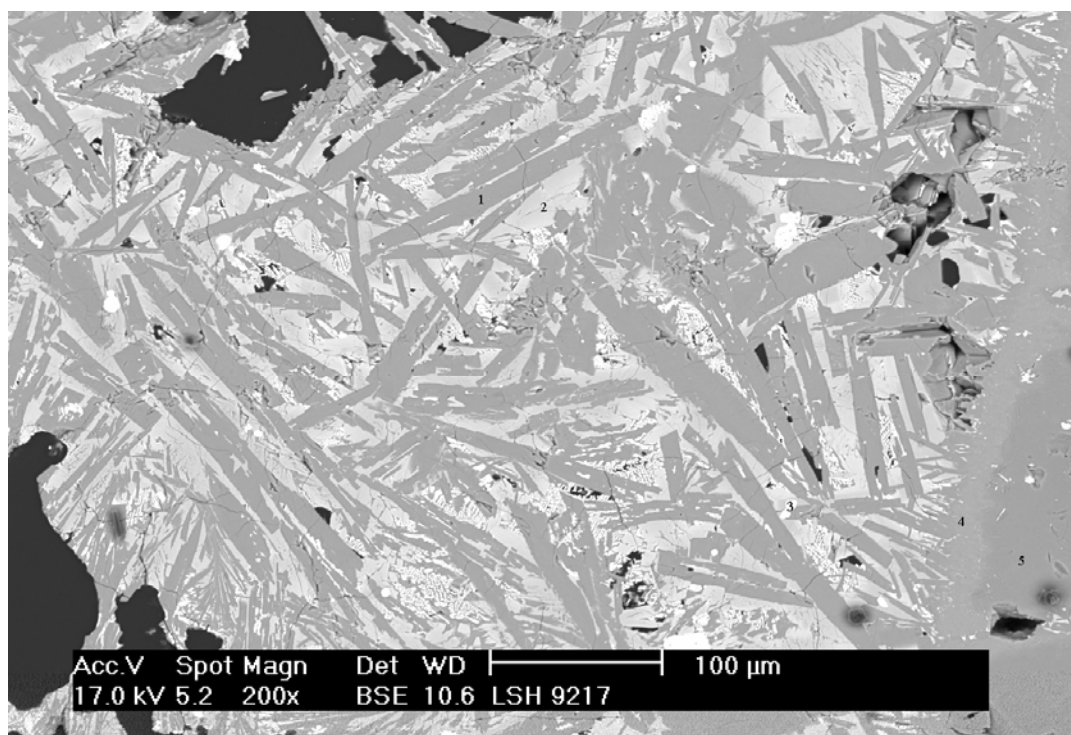
pyroxen (2, $\text{Mg}_{2.6}\text{Al}_{2.1}\text{Si}_{22}\text{Ca}_{14.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{17.1}\text{P}_{0.6}\text{O}_{40.5}$). Udseendet vidner om høje temperaturer og hurtig størkning eller udkrystallisering fra en slaggesmelte under afkøling. Slaggen synes, i et omfang at være trukket ind i murværket og have reageret med støbemassen. Dette er i overensstemmelse med, at zone A har et højt indhold af silicium og jern, som træasken ellers er fattigt på. Det hvide korn (3) på Figur 4, er Cr-Fe-Spinel (3, $\text{Fe}_{40}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{2.2}\text{Mg}_{1.2}\text{O}_{31.1}$). Feltspat er $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ eller KAlSi_3O_8 og Pyroxene er Heidenbergite: $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ eller Augite $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_6$.

Zone B er den første lyse overgangszone ”boundary zone” (4) uden lamel mønster. se Figur 3 og Figur 4. Denne calciumrige zone (4, $\text{Na}_1\text{Al}_{14}\text{Si}_{16.5}\text{Ca}_{6.6}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{61.6}$), der indeholder ca. 17.5 vægt %. CaO, er relativt smal, og der har tydeligvis foregået en smeltning.

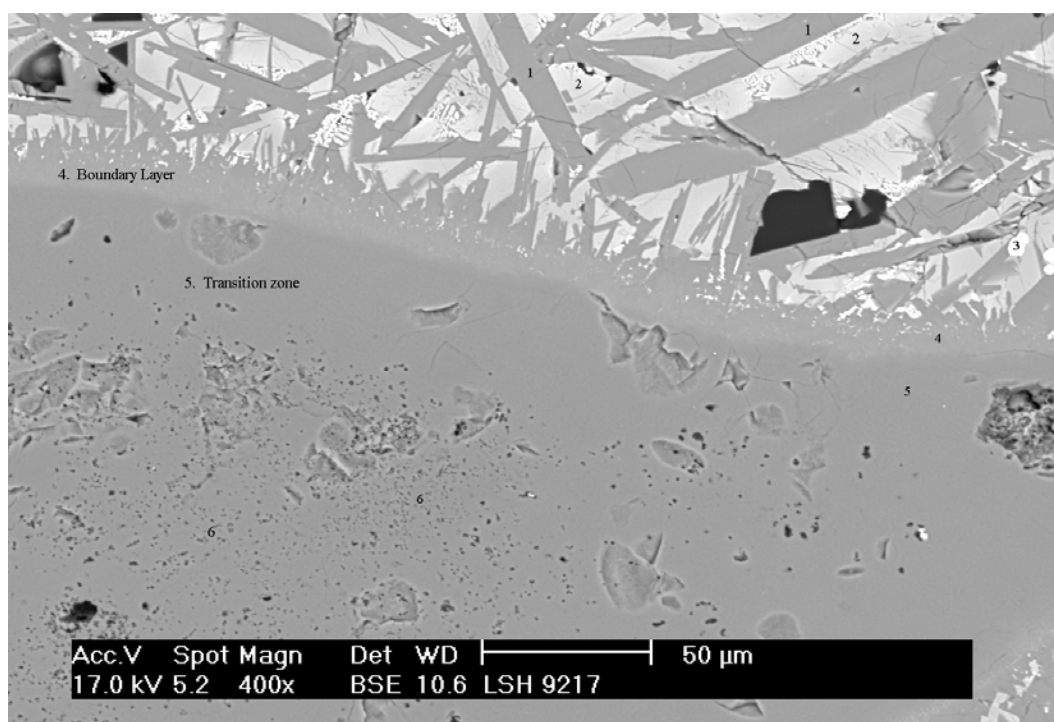
Zone C er anden overgangszone ”transition zone” (5), som er lidt mørkere end zone 1, se, Figur 2. Materialet i denne zone er sammensmeltet og zonen (5, $\text{Na}_{1.5}\text{Al}_{17.5}\text{Si}_{17.6}\text{Ca}_{0.6}\text{O}_{62.8}$) er mere calciumfattig (1.7 vægt % CaO) og indeholder mere natrium (2.3 vægt %) end D39A råmaterialet. Store korn kan skelnes. Dybere i zone C, se Figur 4, er zonen lidt mere porøs og med nogen struktur. Ved måling af sammensætningen ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_1\text{Al}_{17.8}\text{Si}_{17.7}\text{O}_{63}$) detekteres noget kalium og natrium, men ikke calcium, der kan være transporteret til Zone B.

I Figur 5. og Figur 6 ses en dybereliggende pore placeret i klinkens anden overgangszone, zone C. Den lyse zone omkring porens overflade er af typen ”første overgangszone”, Zone A, som er rig på calcium. Dette antyder en vandring af calcium og jern til den varme overflade enten fra slaggen og igennem poren til støbemassens indre regioner eller fra det indre af støbemassen til porens overflade. Det store mørke relativt veldefinerede område lige under poren er et krystallinsk kvartskorn.

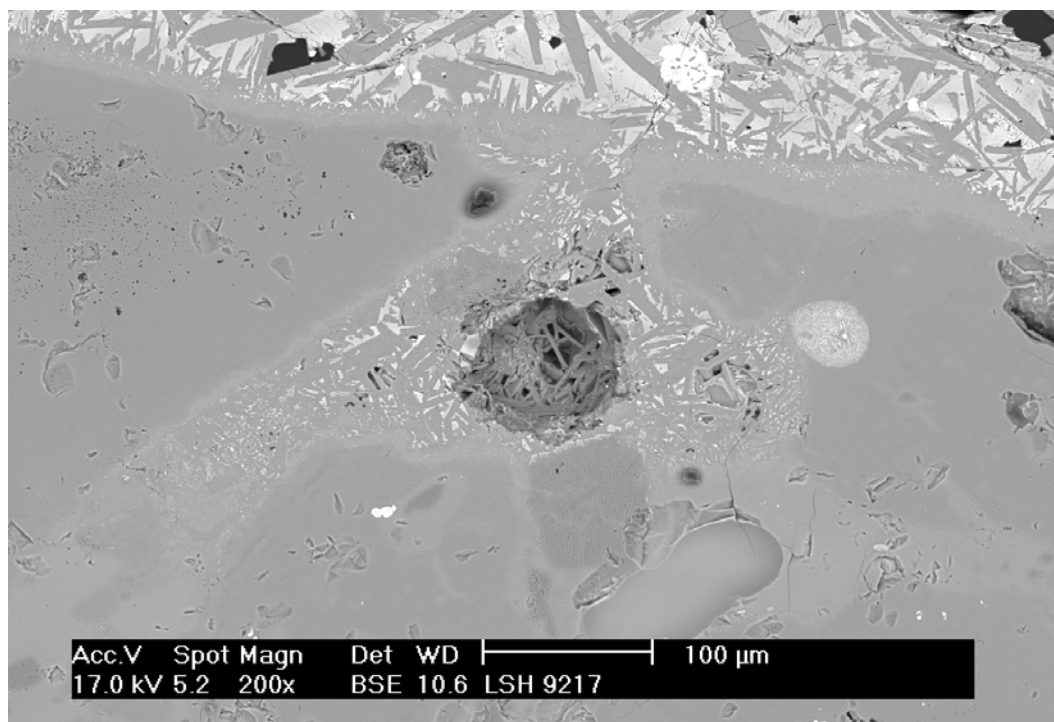
Zone D er den centrale og mindst påvirkede område af klinken, se Figur 2 (25 gange forstørrelse). I sammenligning med referenceprøven, Figur 1 a (50 gange forstørrelse) og Fig. 1.b. (182 gange forstørrelse), ses det at der i klinkens zone D i forhold til reference materialet forekommer flere større porer og sprækker samt belægningsdannelse omkring de lidt større partikler. I hhv. 400 gange og 800 gange forstørrelse, se Figur 7 og Figur 8, ses støbemassens struktur i klinkens Zone D. Udvalgte partikler og belægnings er analyseret. I Figur 7 er (7, $\text{Si}_{33.3}\text{O}_{66.7}$) det indre af en kvartspartikel. (8, $\text{Si}_{23.5}\text{Ca}_{3.4}\text{Al}_{8.7}\text{Na}_{0.8}\text{O}_{63.6}$) er en kvartspartikeloverflade beriget med natrium, calcium og aluminium. (9, $\text{Al}_{16.6}\text{Si}_{17.8}\text{K}_1\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{63}$) er en aluminiumsilikat partikel. I Figur 8. ses en partikel omgivet af en rand (10, $\text{Al}_{15}\text{Si}_{15.8}\text{Ca}_{7.4}\text{Na}_{0.3}\text{O}_{61.5}$) af calcium aluminiumsilikat. Partiklen (11, $\text{Al}_{39.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{60}$) består centralt af en porøs næsten ren aluminiumoxid (antageligt corundum).



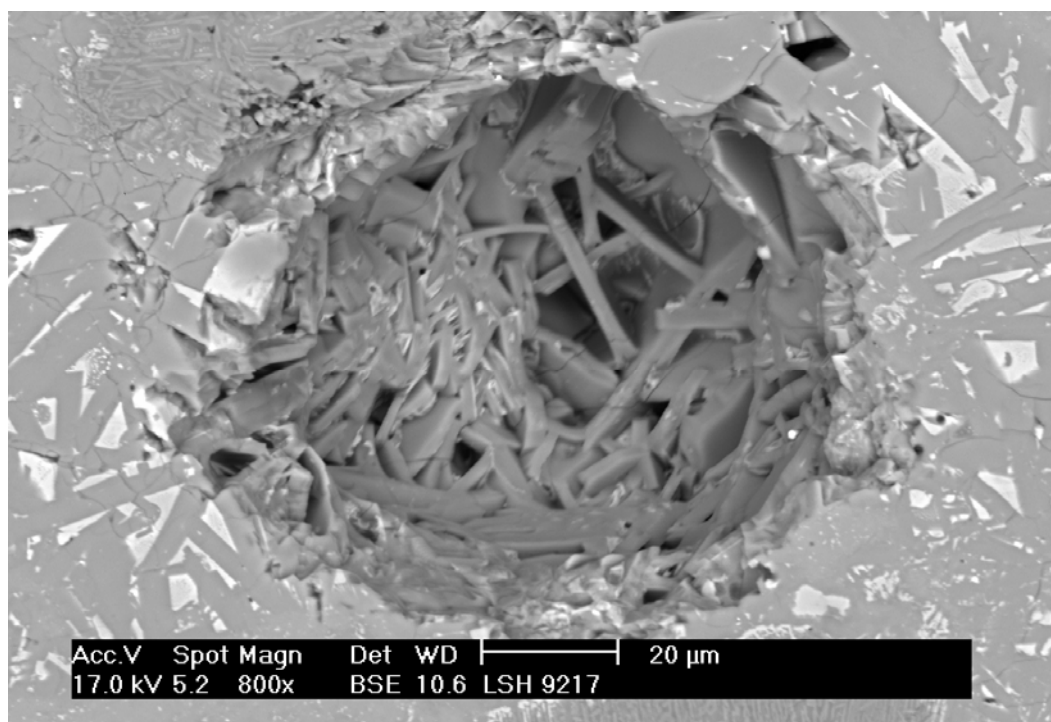
Figur 3. Udvalgt område fra prøven: "Afbrækket klinke" (se tallene på figuren). I Zone A ses 1) Feldspat og 2) Pyroxen, og 3) Cr-Fe-Spinel. 4) Zone B indeholder ca. 17 vægt % CaO og 5) Zone C indeholder ca. 1.7 vægt % CaO..



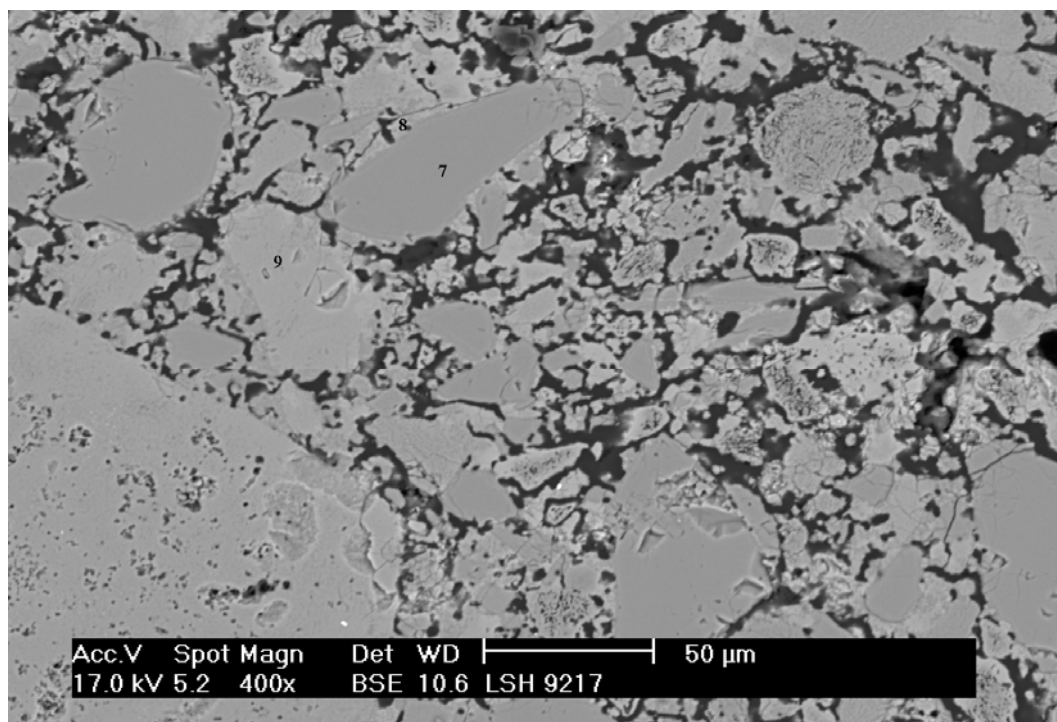
Figur 4. Udvalgt område fra prøven: "Afbrækket klinke". (se tal og tekst på figuren). I Zone A ses 1) Feldspat og 2) Pyroxen, Cr-Fe-Spinel. 3) Zirkon, $Zr(SiO_4)$. 4) Zone B indeholdende ca. 17 vægt % CaO og 5) Zone C, "Transition zone", indeholdende 1.7 vægt % CaO.



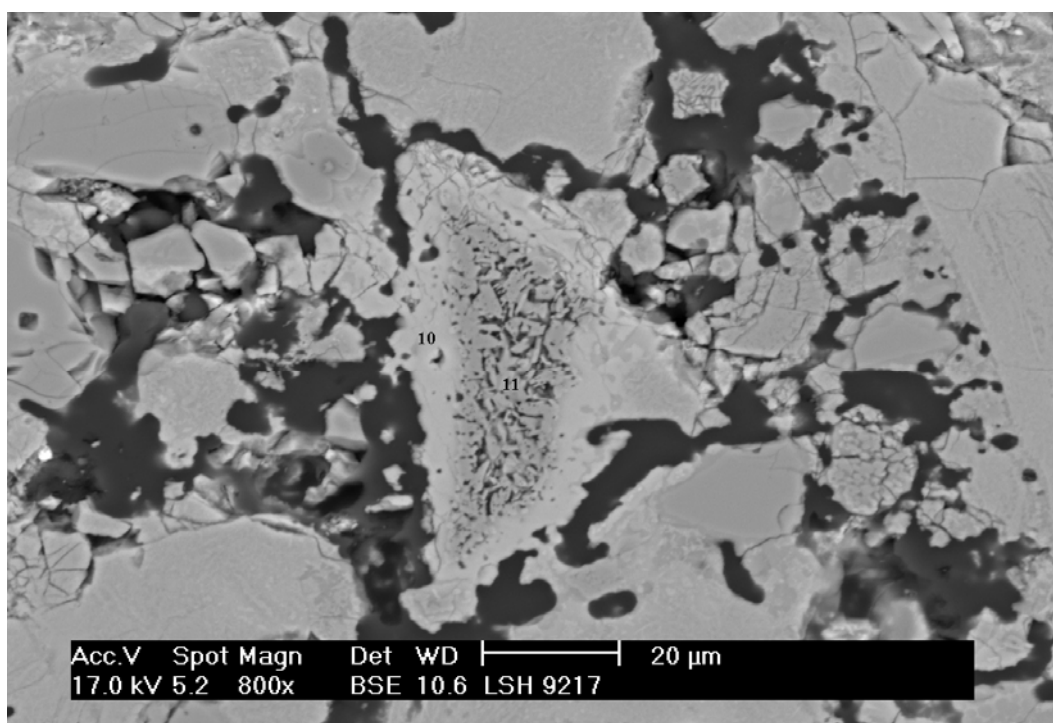
Figur 5. Fra prøven: "Afbrækket klinke". Dybereliggende pore i anden overgangszone (Zone C). Den lyse lamellerede zone tæt omkring poremundingen er af typen "første overgangszone" (Zone A), som er rig på calcium.



Figur 6. Nærbillede af dybereliggende pore fra afbrækket klinke i anden overgangszone, zone C. Den lamellerede skiftevis lyse og mørke zone er af typen, zone A.



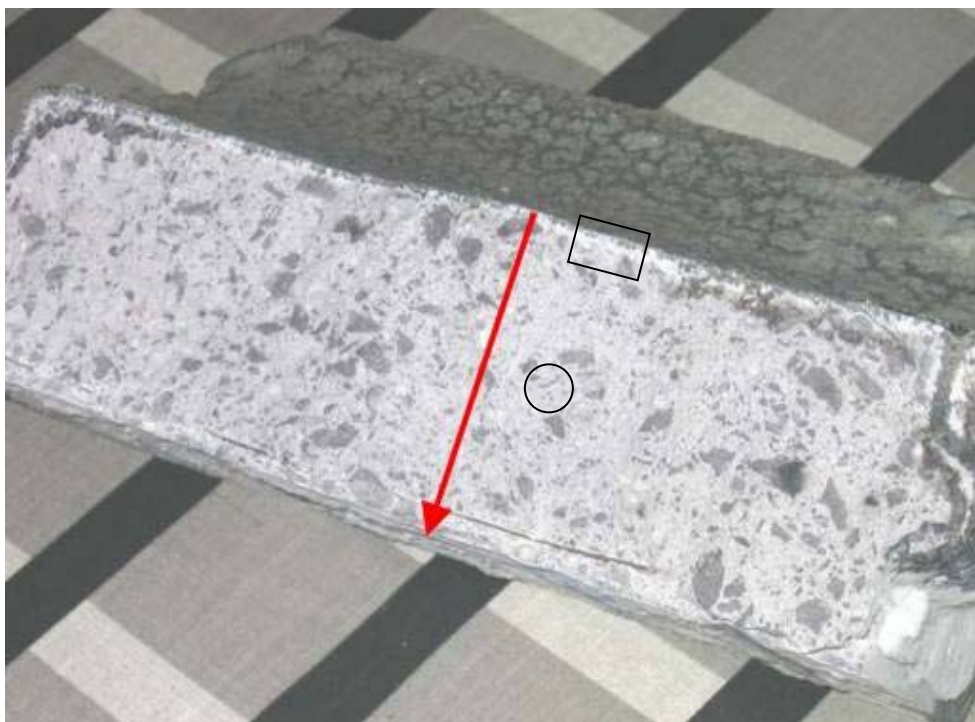
Figur 7. Fra prøven "Afbrækket klinke". Individuelle partikler i zone D. 7) Kvarts partikel 8) Kvartspartikel overflade beriget med natrium, calcium og aluminium, 9) aluminiumsilikat partikel.:



Figur 8. Fra prøven "Afbrækket klinke". Partikel i zone D. (11, $Al_{39.8}Si_{0.2}O_{60}$) centralt af en porøs næsten ren aluminium oxid omgivet af en rand (10, $Al_{15}Si_{15.8}Ca_{7.4}Na_{0.3}O_{61.5}$) af calcium aluminium silikat.

6 Analyse af "Murværkssten"

I dette kapitel beskrives prøven benævnt "Murværkssten". Den flækkede sten vises på Figur 9. På figurerne 10, 11, 12 og 13 ses udvalgte områder på snittet. Figurerne 10, 11 og 12 er fra det "centrale i murværkstværsnittet" markeret med en cirkel på Figur 9. Figurerne 12 og 13 er fra murværksstenens "inderrand" ind mod reaktorens center og dette er markeret med en firkant på Figur 9. Som beskrevet under afsnit 3 "prøver" består materialet af D39A og stenen har været i anvendelse i Vikingforgasseren i ca. 1750 timer. Pilen i Figur 9 viser retningen fra reaktorrørets varme område (zone A) og mod den ydre overflade.



Figur 9. Prøven "Murværkssten". Det viste tværsnit påvirkning i 1750 timer i Viking. Pilen på det viste tværsnit af den flækkede sten viser retning inde fra det varme område og ud. Firkanten viser hvorfra analyserne ved "inderranden af murværkstværsnittet" er foretaget og cirklen viser hvor analyserne "centralt i murværkstværsnittet" er foretaget.

I Figur 10. og Figur 11 ses et billede fra det centrale område i murværkstværsnittet. Dette område kan karakteriseres som Zone D. På makroskopisk niveau synes støbemassen kun påvirket i et begrænset omfang, idet den dog fremtræder grå i modsætning til den upåvirkede LCC, som fremtræder hvid, se Figur 1. Den forventede gennemsnitssammensætning af upåvirket D39A støbemasse er $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{39}(\text{SiO}_2)_{55}(\text{CaO})_{2.5}$, $0 < x < 0.2$. I det følgende sammenlignes den kemiske sammensætning af den påvirkede støbemasse med sammensætningen af upåvirket D39A. Endvidere undersøges om prøvetilberedningen har betydning for resultatet.

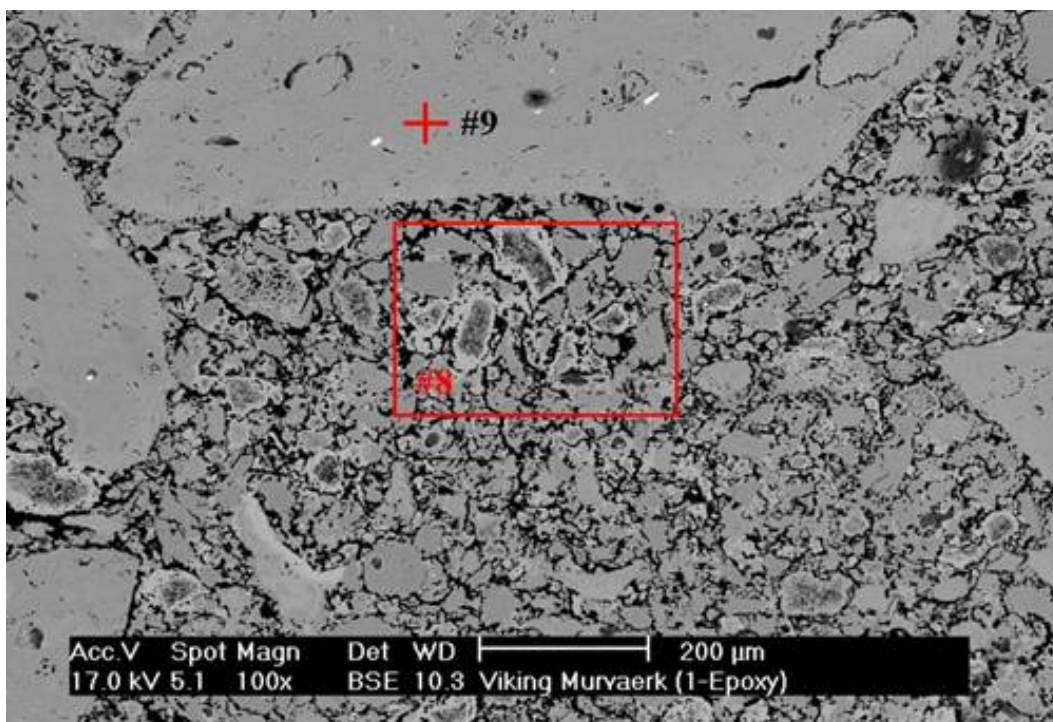
I Figur 10 ses et udsnit centralt i murværkstværsnittet (zone D) støbt ind i epoxy og poleret, se afsnit 2. En oversigtsanalyse gennemført i område 8 viser gennemsnitssammensætningen: $(8, \text{Na}_{0.25}\text{Al}_{12.5}\text{Si}_{21}\text{Ca}_2\text{O}_{64})$.

I Figur 11 ses ligeledes et område centralt i murværkstværsnittet (zone D), men upoleret og ikke støbt ind. En oversigtsanalyse gennemført i område 10 viser gennemsnitssammensætningen: $(10, \text{Na}_{0.24}\text{Al}_{11.4}\text{Si}_{22}\text{Ca}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{64})$.

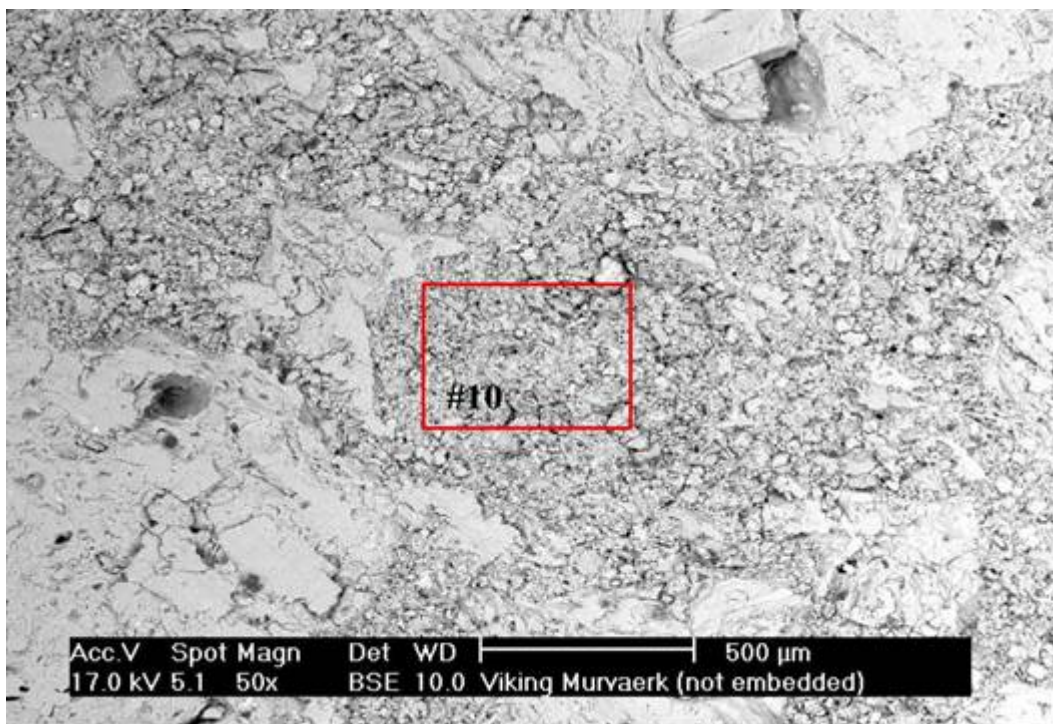
Den væsentligste forskel mellem den kemiske analyse af de to områder er, at der i det upolerede og uindstøbte område ses små mængder Fe og Ti. Koncentrationen af natrium er tilsyneladende upåvirket af den aktuelle prøvebehandling. Polering og indstøbning af materialet forårsager således tilsyneladende ikke udvaskning af natrium, som det ellers måske kunne forventes. Tilstedeværelsen af Ti og Fe antages ikke at blive påvirket af prøvebehandlingen selv om det antydes af sammenligningen. Flere tilsvarende analyser skal dog gennemføres, dersom ovenstående konklusioner med sikkerhed skal fastholdes. Da den mest detaljerede information om prøvematerialet opnås, når prøverne poleres og indstøbes før SEM-EDX analyse, er denne procedure fastholdt og resultaterne herfra er anvendt til diskussionen i det følgende.

I Figur 10 ses sammensætning af arealet $(8, \text{Na}_{0.25}\text{Al}_{12.5}\text{Si}_{21}\text{Ca}_2\text{O}_{64})$ svarende til en bindfasens oxidsammensætning: $(8, (\text{Na}_2\text{O})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{31}(\text{SiO}_2)_{62.6}(\text{CaO})_6)$. Desuden ses en Al-Silikat partikel $(9, \text{Na}_{0.24}\text{Al}_{17}\text{Si}_{18}\text{K}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{63})$. Sammenlignes med Figur 1, ses en signifikant forøgelse af materialets porøsitet på samme måde, som det er tilfældet for zone D i den korroderede klinke, se Figur 8 og Figur 9. Der kan i zone D eventuelt være tale om en meget lille forøgelse af indholdet af kalium og natrium i støbemassen.

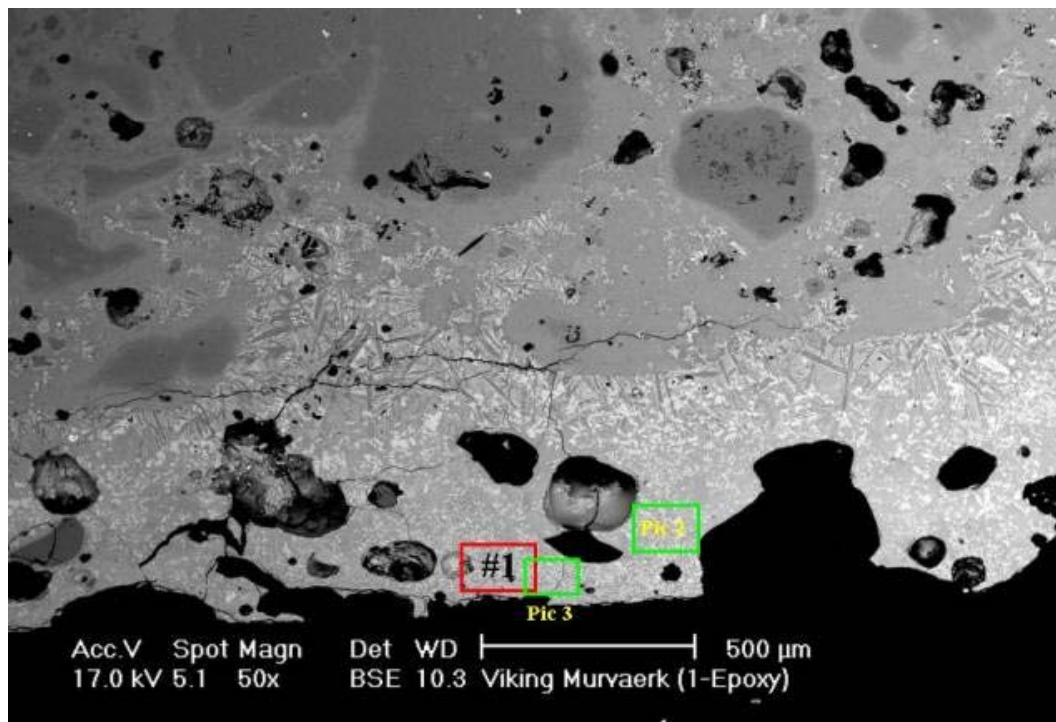
I Figur 12 og Figur 13 er områder undersøgt, fra inderranden af murværkstværsnittet. Begge figurer repræsenterer zone A. Figur 12 viser en oversigtsanalyse i et udvalgt område: $(1, \text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_{16}\text{P}_4\text{K}_{0.5}\text{Ca}_{8.5}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{61})$. Dette er i overensstemmelse med de tidligere observerede resultater fra analysen af klinken, se Figur 3 og Figur 4. I Figur 13 ses tillige i zone A en berigelse af fosfor og kalk i form af adskillige apatit partikler, f.eks. $(4, \text{Na}_1\text{Mg}_1\text{Si}_{0.3}\text{P}_{14}\text{Ca}_{21}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{61})$. Dette skyldes at der i forsøgsperioden med D39A i perioden ca. 1350-1750 timer er tilsat en calcium-fosfor opløsning (CAP) sammen med det saltholdige bøgtræsbrændsel. CAP blev tilsat for at blødgøre slaggen. I Figur 13 er specifikke punktanalyser foretaget i zone A. En Mg-Fe bærende calcium silikat, dvs. en pyroxen ses i punkt (2, $\text{Mg}_7\text{Al}_1\text{Si}_{19}\text{P}_{0.3}\text{Ca}_9\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{61}$). Et Si-Al-Fe rigt område inkluderende Na+K og som antageligt er en smeltefase ses i (3, $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_5\text{Si}_{22}\text{P}_{0.5}\text{K}_1\text{Ca}_3\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{3.4}\text{O}_{63}$).



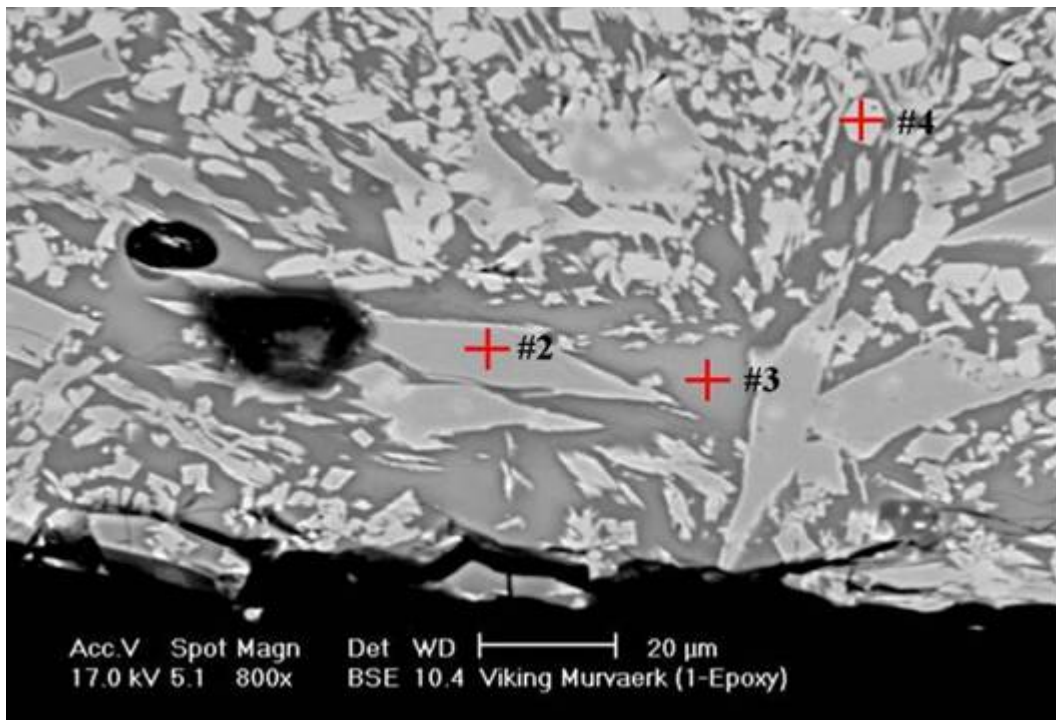
Figur 10. Indstøbt centralt område fra prøven "Murværkssten". Bindfasesammensætning: $[8, \text{Na}_{0.25}\text{Al}_{12.5}\text{Si}_{21}\text{Ca}_2\text{O}_{64}]$, som oxid: $(8, (\text{Na}_2\text{O})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{31}(\text{SiO}_2)_{62.6}(\text{CaO})_6)$. Al-Silikat partikel: $(9, \text{Na}_{0.24}\text{Al}_{17}\text{Si}_{18}\text{K}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{63})$. Zone D. Oprindeligt materiale: $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{39}(\text{SiO}_2)_{55}(\text{CaO})_{2.5}$, $0 < x < 0.2$



Figur 11. Centralt område fra prøven: "Murværkssten". $[10, \text{Na}_{0.24}\text{Al}_{11.4}\text{Si}_{22}\text{Ca}_2\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{64}]$ Området er ikke indstøbt og af typen zone D.



Figur 12. Fra prøven: "Murværkssten". Fra inderranden af murværkstværsnit (nederst i billedet ses inder randen): Zone A (1, $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_{16}\text{P}_4\text{K}_{0.5}\text{Ca}_{8.5}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{61}$)



Figur 13. Fra prøven: "Murværkssten". Fra inderranden af murværkstværsnit (nederst i billedet ses inderranden): Zone A. (2): $\text{Mg}_7\text{Al}_1\text{Si}_{19}\text{P}_{0.3}\text{Ca}_9\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{61}$ (Mg-Fe bærende calcium silikat, dvs. (pyroxen). (3) $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_5\text{Si}_{22}\text{P}_{0.5}\text{K}_1\text{Ca}_3\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{3.4}\text{O}_{63}$. Si-Al-Fe rig+Na-K smeltefase. (4) $\text{Na}_1\text{Mg}_1\text{Si}_{0.3}\text{P}_{14}\text{Ca}_{21}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{61}$ (Apatit)

7 Diskussion

I et forsøg på at forstå den tidligste del af nedbrydningsprocessen for murværket opbygget af D39A, betragtes Figur 7, 8, 9 & 10. Silicium og aluminium i zone D reagerer med calcium til calcium aluminiumsilikatsmelter beriget med moderate mængder af Na og K og Fe. Dannelsen af disse forbindelser fører lokalt til en stærkt forøget porøsitet i materialet, således at især de mindste partikler er smeltet til belægninger på de lidt større partikler. I Figur 7 ses f.eks. punkt 7 en kvartspartikel med en belægning der består af aluminium silikat beriget med calcium ($\text{CaO}=9.17$ vægt %) og natrium. Markeret med "9" ses en større og relativt upåvirket aluminium silikat partikel, der dog har ydre belægninger.

Vi har i et tidligere arbejde set eksperimentelt at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og CaCO_3 sammen med SiO_2 og f.eks. KCl danner Ca_2SiO_4 og Ca_3SiO_5 og K_2CaSiO_4 ved temperaturer omkring 525°C [Norby¹⁶ 2003 og Risnes¹⁵ 2003]. De aktuelle blandinger sintrede til hårde produkter ved yderligere at blive varmet op til 900°C .

Figur 10 og Figur 11 viser områder centralt i murværkstværsnittet fra prøven "Murværkssten". Disse billeder viser analyserede områder som er placeret langt fra den indre slaggende rand. Materialet har omtrent samme udseende som zone D i prøven: "Afbrækket klinke" (se Figur 7). Den anvendte D39A materiale er forbrændt ved ca. 550°C . Derfor forventes en yderligere opvarmning under forsøg med Viking til 1100°C - 1200°C at føre til reaktioner af den type, der er observeret – også uden, at der er forekommet væsentlig yderligere indtrængning af Na, K eller Ca i murværket. Reaktioner forløber imidlertid ukontrolleret i Viking forgasseren. Det foreslås derfor, at det aktuelle materiale færdigproduceres ved så høje temperaturer som muligt – f.eks. ved 1300°C inden det anvendes som murværk i Viking.

Der synes dog efter ca. 1750 timer test kun at være en meget begrænset berigelse af materialet med natrium i zone D, centralt i murværkstværsnittet. Murværksstenen er kun stærkt påvirket i et smalt område, hvis udstrækning er af nogle få millimeters tykkelse lige under aske og slaggebelægningerne i reaktoren. De stærkt angrebne zoner karakteriseres som zone A, zone B og Zone C.

Den undersøgte murværkssten kan således formodes, at kunne modstå korrosive angreb i en betydeligt længere periode end de 1750 timer, specielt dersom *materialet produceres ved brænding ved en temperatur på 1300°C .*

Den analyserede ”Afbrækkede klinke” har i modsætning til den analyserede ”Murværkssten” været stærkt korroderet. Klinken stammer fra et hjørne af murværksstenen (se Figur 0) og har ligesom resten af murværket i reaktoren været udsat for høj temperatur. Efter ca. 800 timer er klinken faldet ned på risten hvor den har ligget opblandet med aske- dog ved en lavere temperatur (ca. 800 °C).

Hjørner og kanter er ofte udsat for termiske spændinger og dette formodes at være årsagen til at klinken brækkede af. Det må slutes at reaktordesignet på dette sted ikke har været hensigtsmæssigt.

Det foreslås derfor, at der foretages designændringer i den varmeste reaktorzone og desuden, at der testes andre materialer end D39A.

Ved reaktioner mellem Aluminiumsilikater (Al_2SiO_5 , $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), kvarts, Ca-Al-Silikater, kalk og kalium og natrium forbindelser i den tidlige omdannelsesfase af støbemassen produceres sammensintrede produkter og større porer dannes. Disse reaktioner er tilsigtede, så længe poresystemet kan betragtes som lukket. Mens alkalimetaller tilsyneladende er de første til at trænge ind i murværket, forårsages de største synlige ændringer af støbemassen tilsyneladende af massetransport af calcium til og igennem første overgangszon (højt calcium indhold, f.eks. $\text{CaO} = 17.5$ vægt %), dvs. zone B. Calcium trænger derefter ind i anden overgangszon, zone C, og endelig ind i zone D. Da vi konstaterede, at der dybest i zone C eksisterer et område, som var fattigt på calcium, udelukkes det ikke, at der også forekommer transport af Ca og Fe fra zone D til zone C samt fra zone C til zone B.

Massetransporten er et komplekst fænomen, som sammen med kemiske reaktioner, der kan forårsage ekspansioner samt smeltedannelser, skaber spændinger og makroporedannelse i støbemassen. Under opvarmning i Viking til temperaturer, der nogle steder kan nå over 1200 °C, dannes store områder af smelte i zonerne A, B og C. Det ses af eksperimenterne, at det især er de meget små micro-silica partikler samt calcium-aluminat cement, der som tilsigtet reagerer med alkali, jern og calcium og herved danner en smeltefase, som sintrer de større partikler sammen¹³. Større kvartspartikler er mere stabile på grund af deres størrelse.

De smeltede zoner tætnes i første omgang porer og sløver herved videre indtrængning. Dette er gavnligt, så længe reaktionsprodukternes smeltepunkt er højt nok til, at de ikke løber af overfladen eller glaserer så kraftigt, at de hastigt skaller af under opvarmning eller nedkøling¹³.

I den analyserede murværkssten sås efter 1750 timers kørsel ingen mekanismer, der ville være årsag til snarligt havari.

I den ”Afbrekkede klinke”, ses at der tæt på den meget varme slaggebelagte zone A, dvs. i zone C efterhånden blev dannet større porer, som destabiliserede materialet.

På baggrund af et mindre litteraturstudie, se ref. 1 - ref. 12, samt gennemførte ligevægtsberegninger med programmet FACT på uorganiske sammensætninger, som har flere ligheder med det aktuelle murværk, foreslås, at en forbedring af murværksmaterialerne kan bestå i, at disse bliver opbygget af corundum Al_2O_3 eller $^\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ og gerne kombineret med zirkon ZrSiO_4 eller zirconium oxid ZrO_2 f.eks. i kombination som $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se ref. 7, 8 eller $\text{ZrSiO}_4/^\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, se ref. 6.

I det omfang der ikke ønskes en binderløsning baseret på calcium, forekommer det muligt at anvende en blanding af aluminiumoxid og magnesiumoxid (dvs. spinel MgAl_2O_4 – se ref. 2, 3, 4, 5).

Funktionen af spinel er, at de mindste partikler ved reaktion med hinanden samt indtrængende stoffer omdannes, så de i det færdige fungerende murværk består af en tæt og smeltet matrix, der er næsten inert og uigennemtrængelig for kemiske angreb af f.eks. calcium under dannelse af en slagge. Et sådant forslag gives af Ko Y.-C. (2002), som tester modstandsdygtigheden af Al_2O_3 -spinel, Al_2O_3 -MgO og høj- Al_2O_3 murværk mod en slagge rig på calcium og jern, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3.8$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33.4$ vægt %. Eksperimenterne viste, at gennemtrængeligheden af slagge faldt med øget MgO indhold i spinel. Spinels rolle i den slagge resistente Al_2O_3 spinel og Al_2O_3 -MgO murværk er i flg. Ko (2002) at opløse sig selv i den indtrængende slagge og herigennem at mindske gennemtrængeligheden. MgO-rige CaO - SiO_2 -MgO blandinger har meget høje smeltepunkter. Blandinger af $\text{Na}_2\text{O}*\text{SiO}_2$ og $\text{Na}_2\text{O}*\text{Al}_2\text{O}_3*2\text{SiO}_2$ og lidt $\text{CaO}*\text{SiO}_2$ har smeltepunkter omkring 1000°C . Disse temperaturer hæves også signifikant ved tilførsel af MgO. (PDC¹⁷, Vol.1, Fig 855 & 975). Det samme er tilfældet for blandinger, hvori K_2O og CaO indgår, se (PDC¹⁷, Vol.1, Fig 973-75). Na_2O - FeO - SiO_2 har smeltepunkter ned til ca. 500°C (PDC¹⁷, Vol.1, Fig 487). I Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 systemet findes der eutectica omkring 750°C (PDC¹⁷, Vol.1, Fig 506). Her hæves smeltepunkterne signifikant også ved tilsætning af MgO (PDC¹⁷, Vol.1, Fig 991). Jern bør undgås i murværksmaterialer. Anvendelse af adhæsiver ved fremstilling af murværksmaterialer er omtalt i ref. 11)

Der er i forbindelse med fremstilling og test af murværksmaterialer til det fortsatte udviklingsarbejde startet et nært samarbejde med Jørgen Beck Christiansen, Beck & Associates Aps.¹³, der har stor erfaring og ekspertise inden for fremstilling og test af murværksmaterialer¹⁴.

8 Referencer

1. Eddings E.G, Sarofim A.F., Lee C.M., Davis K.A., Valentine J.R. [2001]. Fuel Processing Technology (71) 39-51
2. Ko Y.-C. (2002). Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 -spinel and Al_2O_3 -MgO castables, *Ceramics International* (28) 805-810
3. Chen S.-K., Cheng M.-Y., Lin S.-C., Ko Y.-C. (2002). Thermal characteristics of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -spinel castables for steel ladles, *Ceramics International* (28) 811-817
4. Yung-Chao Ko (2001). Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al_2O_3 -spinel castables, *Ceramics International*, (27) 501-507
5. Mukhopadhyay S., Ghosh S., Mahapatra M.K., Mazumder R., Barick P., Gupta S., Chakraborty S. (2002). Easy-to-use mullite and spinel sols as bonding agents in a high-alumina based ultra low cement castable, *Ceramics International* (28) 719-729.
6. Zhao S.-K., Huang Y., Wang C.-A., Huang X.-X., Guo J.-K. (2003). Sinterability of ZrSiO_4 - Al_2O_3 mixed powders, *Ceramics International* (29) 49-53.
7. Tekeli S. (2003). High temperature ductility and cavitation behaviour of hot isostatically pressed (HIP) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite containing 40 wt.% Al_2O_3 , *Ceramics International* (29) 169-174.
8. Rao P., Iwasa M., Tanaka T., Kondoh I. (2003). Centrifugal casting of Al_2O_3 -15 wt.% ZrO_2 ceramic composites, *Ceramics International* (29) 209-212.
9. Kornysushin Y. (2003). The Clausius-Mossotti approximation in the theory of polar materials, *Ceramics International* (29) 333-345.
10. Viswabaskaran V., Gnanam F.D., Balasubramanian M. (2003). Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, *Ceramics International* (29) 561-571.
11. Studarta A. R., Pandolfelli V. C., Tervoortb E. and Gaucklerb L. J. (2003). Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, (23) 997-1004.
12. Mukhopadhyay S., Ghosh S., Mahapatra M. K., Mazumder R., Barick P., Gupta S. and Chakraborty S. (2002). Easy-to-use mullite and spinel sols as bonding agents in a high-alumina based ultra low cement castable, *Ceramics International* (28) 719-729
13. Beck & Associates Aps. v. Jørgen Beck Christiansen. Personlig kommunikation
14. Larsen O.H., Bjerrum N.J., Christiansen J.B., Engell J. (2004). Material Problems in Waste Incineration Boilers, Sub project: Refractory Linings, PSO Project 4104, Elsam Engineering A/S, Odense, Denmark.
15. Risnes H., Fjellerup J., Henriksen U., Moilanen A., Norby P., Papadakis K., Posselt D., Sørensen L.H.* (2003). Calcium addition in straw gasification, *Fuel*. (82) 641-651.
16. Norby P., Posselt D., Sørensen L.H. (2003). In-situ powder diffraction studies of biomass gasification; calcium and phosphate reactions of straw ash. Internal ReaTech report. Roskilde, Denmark.
17. Levin E.M., Robbins C.R., Mc. Murdie H.F. (1985). Phase Diagrams for Ceramists, Volume 1., ("PDC") The American Ceramic Society, 5.th printing

ReaTech

ISBN 87-988105-2-9